

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181536

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C09D 1/00  
B01J 23/44  
C02F 1/46  
G01N 27/12  
G01N 27/30  
H01M 4/00  
// C01B 3/02  
C25B 11/04

(21)Application number : 11-376961

(71)Applicant : RISUISHA:KK  
HORINOUCI HARUO  
HORIUCHI AKITO

(22)Date of filing : 22.12.1999

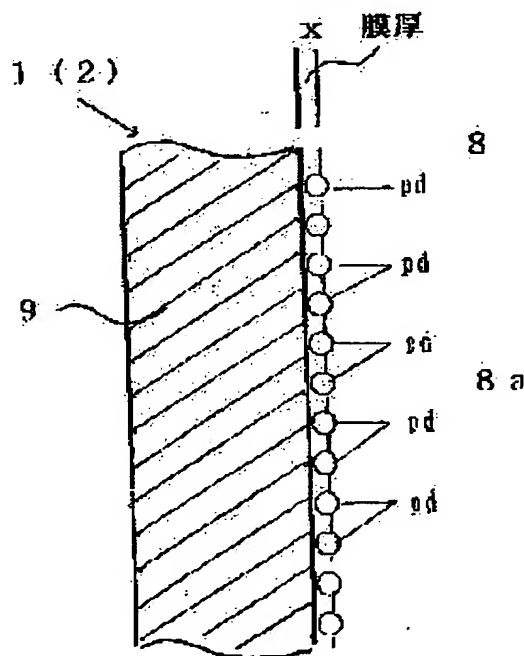
(72)Inventor : KAWASHIMA TSUNEMITSU  
KAYAKIRI KATSUJI  
HORINOUCI HARUO  
HORIUCHI AKITO

## (54) INORGANIC COATING AGENT CONTAINING NOBLE METAL AND COATING LAYER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inorganic coating agent containing a noble metal and a coating unit, which is used as a catalyst capable of lowering the concentration of dissolved oxygen in the electrolytically reduced water on the anode side, raising the concentration of dissolved hydrogen on the cathode side, and preventing corrosion of both electrodes by oxidation during electrolysis and corresponding increase in resistance and decrease in reducing action, in a hydrogen reduction electrolysis unit.

**SOLUTION:** As a catalyst for generating hydrogen, an inorganic coating agent containing a noble metal, comprising a room temperature curing inorganic ceramic dispersed and mixed with at least some noble metal, or a coating layer is used. The noble metal comprises at least one metal selected from the metals in the eighth group of the periodical table, especially palladium is selected.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181536

(P2001-181536A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
B 0 1 J 23/44		B 0 1 J 23/44	M
C 0 2 F 1/46		C 0 2 F 1/46	Z
G 0 1 N 27/12		G 0 1 N 27/12	C
27/30		27/30	B
審査請求 未請求 請求項の数 9 書面 (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-376961

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 500047538

有限会社理水社

鹿児島県始良郡始良町三拾町960番地 2

(71) 出願人 500044618

堀之内 治夫

鹿児島県始良郡半人町小浜4700番地18号

(71) 出願人 500044629

堀内 明人

鹿児島県国分市清水 3 丁目 2 番25号

(72) 発明者 河島 常備

鹿児島県始良郡始良町三拾町960番地 2

最終頁に続く

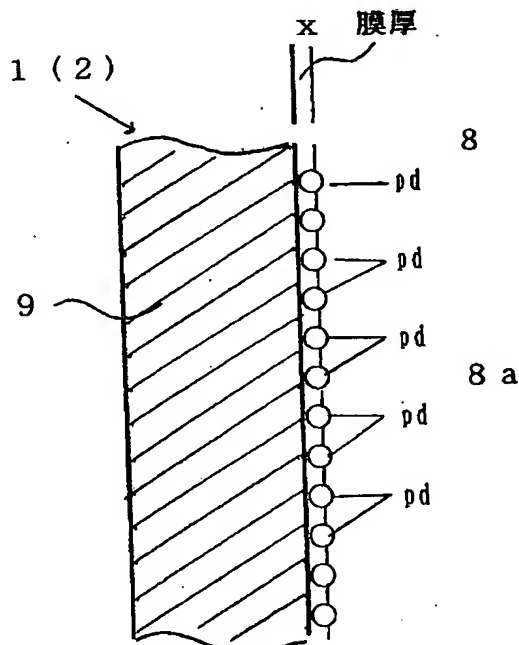
(54) 【発明の名称】 貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層

(57) 【要約】

水素還元電解装置などにおける、水素を発生させる触媒が少なくとも貴金属を分散混合した常温硬化型無機質セラミックからなる貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【課題】 この様な水素還元電解装置においては、陽極側における電解還元水中の溶存酸素の濃度を低くでき、陰極側の溶存水素の濃度を高くすると共に、電解中における両電極の酸化による腐蝕、それに伴う電気抵抗の増大、さらには還元作用の減退を防止することが強く要求されている。

【解決手段】 本発明は、水素を発生させる触媒が少なくとも貴金属を分散混合した常温硬化型無機質セラミックからなる貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層である。また、前記貴金属が周期率表第8族から選ばれる金属の1種または2種以上からなり、特に貴金属がパラジウムが選定される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素を発生させる触媒が少なくとも貴金属を分散混合した常温硬化型無機質セラミックからなる貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【請求項 2】 前記貴金属が周期率表第 8 族から選ばれる金属の 1 種または 2 種以上である請求項 1 の貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【請求項 3】 前記貴金属がパラジウムである請求項 1 乃至 2 の貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【請求項 4】 前記常温硬化型無機質セラミックがシリコン、シリカ、アルコキシド、シリケート等を主成分とする請求項 1 の貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【請求項 5】 前記常温硬化型無機質セラミックがシリコン、シリカ、アルコキシド、シリケート等の主成分にバインダーとしてシランカップリング剤を含む請求項 4 の貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【請求項 6】 前記常温硬化型無機質セラミックが硬化反応促進触媒を含む請求項 4 乃至 5 の貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【請求項 7】 前記常温硬化型無機質セラミックの硬化反応促進触媒が銀、すず、亜鉛の一種及び 2 種以上から選ばれる硬化反応促進金属である請求項 1 乃至 6 の貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層。

【請求項 8】 前記コーティング層は含有する貴金属の粒径よりガラス質膜の膜厚を薄く形成した請求項 1 乃至 3 の貴金属含有無機質コーティング層。

【請求項 9】 前記ガラス質膜の膜厚が 0. 1 ～ 5  $\mu\text{m}$  である請求項 1 乃至 8 の貴金属含有無機質コーティング層。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術的分野】 本発明は、例えば、イオン水生成器等の各種水処理装置、原子炉水浄化電気式フィルター、水素検出装置、電気化学的脱酸素法、水中の有機物質および細菌の分解方法、廃めっき液の電解酸化処理方法、電解セル、半導体ガスセンサー、湿度センサー、付臭剤濃度測定装置、陰極活性回復手段等の電解槽や電極等の還元作用面に使用される貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、例えばイオン水生成器等の水素還元電解装置においては、電解槽内に陰極と陽極とを設け、これら両電極に通電させることにより、陰極側のカソード室に電解還元水が、陽極側のアノード室に電解酸化水が得られるようにしている。この様な水素還元電解装置においては、チタン板の表面に白金、酸化イリジウム等の貴金属をメッキした電極が採用されている。この様な貴金属のメッキを施す理由は、前記の様な貴金属

が電解還元水中の溶存酸素の濃度を低くでき、溶存酸素の濃度を高くすることが出来るからである。また、電解中におけるチタン基板の酸化による腐蝕、それに伴う電気抵抗の増大、さらには還元作用の減退を防止するためでもある。例えば、特開平 7 - 8 9 5 9。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この様な水素還元電解装置においては、陽極側における電解還元水中の溶存酸素の濃度を低くでき、陰極側の溶存酸素の濃度を高くすると共に、電解中における両電極の酸化による腐蝕、それに伴う電気抵抗の増大、さらには還元作用の減退を防止することが強く要求されている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水素を発生させる触媒が少なくとも貴金属を分散混合した常温硬化型無機質セラミックからなる貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層である。また、前記貴金属が周期率表第 8 族から選ばれる金属の 1 種または 2 種以上からなり、特に貴金属がパラジウムが選定される。

【0005】 貴金属は電解還元水中の溶存酸素の濃度を低くでき、溶存酸素の濃度を高くすることが出来るからであり、特にパラジウムはそれ自体の体積の 9 0 0 倍の水素を吸蔵する性質をもっていることが知られており、この様な貴金属物質を有する無機質層が電解槽の内周面にコーティングされた場合、電解時に電極に触媒として作用して電解還元水中に生成される水素は陰極側において大幅に増加させることができる。また、常温硬化型無機質セラミックは電解中における両電極基板（チタニ基板）の酸化による腐蝕を防止することもできる。

【0006】 また、本発明は前記常温硬化型無機質セラミックがシリコン、シリカ、アルコキシド、シリケート等を主成分とし、この主成分に対しバインダーとしてシランカップリング剤を使用する。さらにこれに硬化反応促進触媒として銀、すず、亜鉛等の硬化反応促進金属を混合した常温硬化型無機質セラミックが使用される。

【0007】 これにより、めっき処理と比べ、高価な貴金属の使用を減らすことができる。また、常温により硬化が可能であり、しかも短時間で製造できるため工程のコストダウンがはかれる。さらに、表面が平滑であり、電解時に不純物が電極に付着しにくい。

【0008】 さらに、本発明は、前記貴金属を含有する無機質層（ガラス質膜）は含有する貴金属の粒径より薄く、膜厚を 0. 1 ～ 5  $\mu\text{m}$  として、貴金属粒子を電極基板に接したままコーティング面より突出させるようにしたものである。好ましくは、0. 3 ～ 1  $\mu\text{m}$  である。

【0009】 無機質セラミックは、貴金属と比べ元来電気絶縁抵抗が高い物質であり、これが貴金属を内蔵したままそのすべての表面を被覆してしまうと、電極の電気抵抗を増大させて電解作用を減退させてしまう。そのため、貴金属粒子を電極基板に接したままコーティング面

より突出させるようにしたもので、貴金属粒子は直接電極と通電可能であり、かつ表面の電解水に接するようにすることができる。

#### 【0010】

【実施例 1】前記常温硬化型無機質セラミックがシリコン、シリカ、アルコキシド、シリケート等の主成分にバインダーとしてシランカップリング剤を添加し、さらに硬化反応促進触媒として銀、すず、亜鉛等の硬化反応促進金属を混合し、さらにそれにパラジウム金属粉末粒子を混合して貴金属含有無機質コーティング剤を作成した。

#### 【0011】

【実施例 2】前記実施例の貴金属含有無機質コーティング剤を電解水生成器の電極に適用した。第 1 図は本発明の貴金属含有無機質コーティング剤及びコーティング層を電解水生成器の電極に適用した一実施例であり、該電解水生成器は、陰極 1 を持つカソード室 A と、陽極 2 を持つアノード室 B と、前記カソード室 A とアノード室 B を仕切るイオン交換膜 3 で構成した電解槽 4 を有し、該電解槽 4 の給水側に磁気水生成装置 5 を、排水側に不純物除去フィルター 6 を設けている。また、前記両電極 1、2 の極性を図示しないスイッチにより一定時間毎に切り変える電圧可逆方式を採用している。そのため、陰極 1 が陽極に、陽極 2 が陰極に切り変わった際に、カソード室 A に生成する電解還元水の放出と、アノード室 B に生成する電解酸化水の放出とを切り変える自動切変弁 7 を設けている。

【0012】第 2 図は本発明の一実施例である電解水生成器に使用される電解槽 4 と磁気水生成装置 5 の断面図であり、前記電極 1、2 の両方の電極 1、2 に本発明の水素発生源である貴金属含有無機質コーティング層 8 を

形成している。

【0013】第 3 図は、パラジウム Pd を含む貴金属含有無機質コーティング層 8 の一部拡大断面図であり、前記貴金属含有無機質層 8 は含有するパラジウム金属粒子 Pd の粒径より無機質ガラス質膜 8a を薄く形成し、貴金属粒子 Pd を電極基板 9 に接したままコーティング面より突出させるようにしている。この無機質ガラス膜 8a の膜厚 X をコーティング時 0.1 ~ 5  $\mu$ m と調整する。好ましくは 0.3 ~ 1  $\mu$ m であり、薄く形成するほどガラス質膜 8a に分散するパラジウム金属粒子 Pd の表面突出面積が大きくなり、電解時に触媒として作用し安くなるが、あまり薄すぎると電解槽 4 内面との接合性が悪くなるか、ガラス質膜 8a の強度が劣化してしまう。貴金属粒子 Pd の電極基板 9 への接合性が悪いときは、コーティング面を硬化前に外部から圧着するとよい。

#### 【0014】

【実験例 1】パラジウム金属粒子 Pd を約 7  $\mu$ m に調整し、ガラス膜 8a の膜厚を第 1 表に示す試料 1 ~ 4 の膜厚にコーティングした。これらの試料を形成した両電極を電解槽内に設置し、これらの間にイオン交換膜 3 を挿入して電解水生成器を構成し、これら電極 1、2 に通電して電解還元水中の水素濃度を水素濃度計により計測した。その時の結果を第 1 表に示す。

【0015】一方、貴金属含有無機質コーティング層 8 を電極に形成しない従来の電解水生成器に通電して、電解還元水中の水素濃度を水素濃度計により計測した。その時の結果を第 1 表に比較例として示す。使用された電極はチタン基板に白金めっきを施したものを使用した。

#### 【0016】

第 1 表

試料 1. 膜厚 0.08 $\mu$ m	剥離
試料 2. 膜厚 0.3 $\mu$ m	Ph 8.2 ~ 9.0
試料 3. 膜厚 1.0 $\mu$ m	Ph 7.8 ~ 8.8
試料 4. 膜厚 6.0 $\mu$ m	Ph 5.1 ~ 6.5
従来の電解水生成器	Ph 6.5 ~ 7.0

【0017】以上の実験から理解される様に、試料 2 の膜厚 0.3  $\mu$ m のものと、試料 3 の膜厚 1.0  $\mu$ m は良好な Ph を有しているのに対し、試料 1 の膜厚 0.08  $\mu$ m のものはガラス膜が破損し実験が不可能となり、試料 4 の膜厚 6.0  $\mu$ m のものは貴金属粒子が充分突出しておらず Ph が低くなっていることが確認された。また、従来の電解水生成器においては Ph 6.5 ~ 7.0 と低いことが確認される。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明においては、貴金属含有無機質コーティング層を触媒として、電解還元水中に生成される水素は陰極側において大幅に増加させることができ、また、常温硬化型無機質セラミックは電解中における両電極基板（チタニア基板）の酸化による腐蝕を防止することができる。また、めっき処理等と比べ、高価な貴金属の使用を減らすことができ、さらに、常温による硬化が

可能であり、しかも短時間で製造でき、工程のコストダウンがはかれ、表面が平滑で、電解時に不純物が電極に付着しにくい等の効果がある。なお、本発明は上記実施例に示す電解水生成器に限定されるものでなく、水素を吸蔵するあらゆる電解装置に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 電圧可逆方式電解水生成器の全体を示す模式図である。

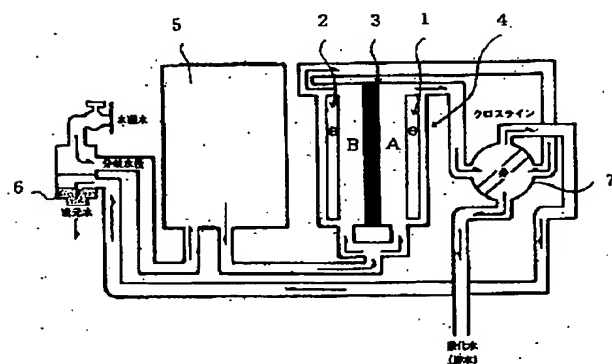
【図2】 電解水生成器に使用される電解槽と磁気水生成装置内部を示す断面図である。

【図3】 パラジウム含有無機質コーティング層の層形成状態を示す拡大断面図である

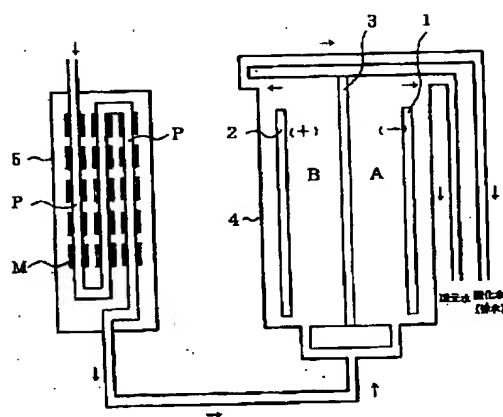
【符号の説明】

- 1. 陰極
- 2. 陽極
- 4. 電解槽
- 8. 貴金属含有無機質コーティング層
- 8 b. ガラス質膜 (常温硬化型無機質セラミック)
- P d. 金属粒子
- 10 X. 膜厚 X

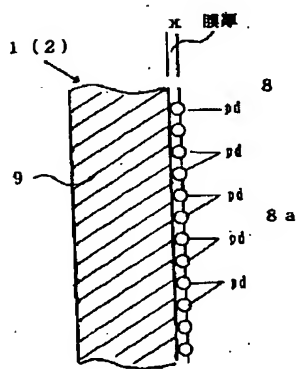
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 4/00

// C 0 1 B 3/02

C 2 5 B 11/04

識別記号

F I

H 0 1 M 4/00

C 0 1 B 3/02

C 2 5 B 11/04

特許コード (参考)

Z

Z

(72)発明者 茅切 勝司

鹿児島県姶良郡姶良町西宮町12番地2 セ  
ジュールフジA201

(72)発明者 堀之内 治夫

鹿児島県姶良郡隼人町小浜4700番地18号

(5)

特開 2 0 0 1 - 1 8 1 5 3 6

(72)発明者 堀内 明人  
鹿児島県国分市清水 3 丁目 2 番 25 号